



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 61 972 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 L 77/00
C 08 K 9/06
// C 08 J 3/20

⑲ Aktenzeichen: 199 61 972.7
⑳ Anmeldetag: 22. 12. 1999
㉑ Offenlegungstag: 28. 6. 2001

DE 199 61 972 A 1

⑦ Anmelder:
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦ Erfinder:
Mack, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Barfurth, Dieter, 79618 Rheinfelden, DE; Edelmann, Roland, Dipl.-Chem., 79664 Wehr, DE; Frings, Albert-Johannes, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Horn, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Jenkner, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Monkiewicz, Jaroslaw, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Schlosser, Thomas, Dipl.-Chem. Dr., 63456 Hanau, DE; Standke, Burkhard, Dipl.-Chem. Dr., 79540 Lörrach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Organosilan- und/oder Organosiloxan-haltige Mittel für gefülltes Polyamid

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft spezielle Organosilan- und/oder Organosiloxan-haltige Mittel für die Modifizierung der Oberfläche von Füllstoffen einschließlich deren Verwendung zur Herstellung gefüllter Polyamid-Compounds. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung spezielle oberflächenmodifizierte Füllstoffe, hiermit gefüllte Polyamide und Artikel, die hierauf basieren.

DE 199 61 972 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Organosilan- und/oder Organosiloxan-haltige Mittel für die Modifizierung der Oberfläche von Füllstoffen einschließlich deren Verwendung zur Herstellung gefüllter Polyamid-Compounds. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung oberflächenmodifizierte Füllstoffe, hiermit gefüllte Polyamide und Artikel, die hierauf basieren.

Es ist bekannt, Füllstoffe in Polymere einzuarbeiten. Ein Beweggrund hierfür ist die Kostenersparnis. Ein Teil des teuren Polymers kann durch preisgünstigen Extenderfüllstoff ersetzt werden. Ein weiterer Grund ist die gezielte Modifizierung von mechanischen Eigenschaften des Polymers. Der Füllstoff wird dann zu einem funktionellen Füllstoff. Die mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Biegefestigkeit, von z. B. gefüllten Polyamid-Compounds (nachfolgend PA-Compound genannt) können so nachhaltig verbessert werden.

Zur Erzielung höherer Füllgrade werden seit langem Aminosilane, wie z. B. DYNASYLAN® AMEO, eingesetzt (US 3 843 591, EP 0 136 540 B1). Nachteilig ist die schlechte Zähigkeit eines unter Verwendung von einem Aminopropyltrialkoxysilan hergestellten PA-Compound. Ein typisches PA-Compound enthält zwei völlig unterschiedliche Basis-komponenten: ein anorganisches Mineral sowie ein organisches Polymer. Das anorganische Mineral ist im allgemeinen hydrophil und verfügt über einen ionischen Aufbau. Das organische Polymer ist üblicherweise eher hydrophob und hat einen kovalenten Aufbau. Beide Basis-komponenten haben unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten, Oberflächenspannungen, Biegefestigkeiten usw. Die größte Inkompatibilität liegt an der Grenzfläche der anorganischen und organischen Komponenten vor. Dies ist üblicherweise die Schwachstelle eines gefüllten PA-Compounds. Eine Modifizierung der Grenzfläche mit Aminoalkoxysilanen führt zu einer Haftbrücke und damit zu einer Erhöhung der Festigkeit des PA-Compounds. Obwohl viele mechanische Eigenschaften durch das Aminosilan verbessert werden, trifft dies nicht für Schlagzähigkeitseigenschaften zu.

Aus der deutschen Patentanmeldung 199 08 636.2 sind wasserbasierende Zusammensetzungen spezieller Amino-funktioneller Siliciumverbindungen, unter anderem sogenannte "Bis-Aminosilane", zu entnehmen, die man beispielsweise für die Modifizierung von Glas- und Mineralfaseroberflächen sowie für die Oberflächenmodifizierung und Behandlung von Pigmenten einsetzen kann.

EP 0 518 057 B1 offenbart Gemische Vinyl-/alkyl-/alkoxygruppen-haltiger Siloxane, die als Vernetzungsmittel für thermoplastische Polyolefine verwendet werden. Gemische Aminopropyl-/alkoxy-/alkyl-funktioneller Siloxan-Oligomere gehen aus der deutschen Patentanmeldung 198 49 308.8 hervor, wobei die Gemische unter anderem als Haftvermittler in gefüllten thermoplastischen Compounds, bei der Beschichtung von Glasfasern sowie für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten Anwendung finden.

Den europäischen Patentanmeldungen EP 0 716 127 A2, EP 0 716 128 A2 und EP 0 832 911 A1 sind wasserbasierende Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen zu entnehmen, die im wesentlichen durch Mischen wasserlöslicher Aminoalkylalkoxysilane, gegebenenfalls Glycidether- sowie Methacryloxyalkylalkoxysilanen mit nicht wasserlöslichen Alkylsilanen und anschließender säurekatalysierter Hydrolyse bzw. Cokondensation unter Entfernen des Hydrolysealkohols erhältlich sind. Auch solche Zusammensetzungen können für die Beschichtung von Glasfasern sowie für die Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten verwendet werden.

Die deutsche Patentanmeldung 198 18 923.0 betrifft stabile Zusammensetzungen wasserlöslicher Amino- und Alkenyl-funktioneller Organosiloxane, deren Herstellung und Verwendung zur Modifizierung der Eigenschaften von Pigmenten und Füllstoffen, wie Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Kieselsäure, Kreide, Gips, Schwerspart, Glasfasern, Glasperlen, Ruß, Wollastonit, Kaolin, Glimmer, Talkum – um nur einige zu nennen.

Darüber hinaus lehrt die deutsche Patentanmeldung 198 18 924.9 ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Füllstoffe durch eine Behandlung mit einer Organosiloxan-haltigen Zusammensetzung, wobei das Organosiloxan neben OH-Gruppen mindestens eine Amino-funktionelle Gruppe und gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen aus der Reihe Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Glycidyletheralkyl, Acryloxyalkyl sowie Methacryloxyalkyl trägt. Solche Füllstoffe finden Anwendung in Klebstoffen, Dichtungsmassen, Polymernmassen, Farben und Lacken.

Die deutsche Patentanmeldung 198 30 128.6 betrifft Flammenschutzmittel, deren Oberfläche durch eine Behandlung mit Organosilanen bzw. Organosiloxanen modifiziert ist. Solche Flammenschutzmittel finden unter anderem Anwendung in Polyamiden.

Aus DE 199 29 021.0 geht die Verwendung funktioneller Organylorganoxysilane oder deren Cokondensaten auf Trägerstoffen in Kabelcompounds hervor.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, eine weitere Möglichkeit bereitzustellen, gefüllte, feste und schlagzähe Polyamide bereitzustellen.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Es wurde gefunden, daß insbesondere Füllstoffe, die mit einem Mittel A, B oder C behandelt sind, welche unten näher spezifiziert sind, gute Festigkeitseigenschaften bei gleichzeitig guten Schlagzähigkeitseigenschaften in gefüllten, insbesondere kaolingefüllten, PA-Compounds liefern.

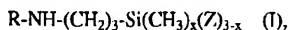
Die gleichzeitige Modifizierung der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Polyamid (PA) mit einer Komponente mit haftvermittelnden Eigenschaften, beispielsweise einem Aminosilan, sowie einer Komponente mit Schmiermitteleigenschaften, beispielsweise einem Alkylsilan, einem Polyethersilan oder einem Wachs auf der Grundlage von Polyethylen (PE), Polypropylen oder Silikon, bewirkt in überraschender und vorteilhafter Weise eine gute bzw. verbesserte Schlagzähigkeit unter weitgehender Beibehaltung guter Festigkeitseigenschaften des gefüllten Polyamids.

Eine agglomeratfreie Dispersion des Füllstoffs in der PA-Polymermatrix ist essentiell und wird bei Einsatz von Füllstoffen, die mit einem der vorliegenden Mittel behandelt wurden, in ausgezeichneter Weise erreicht.

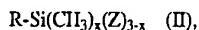
Darüber hinaus weisen die besagten PA-Compounds ein verbessertes rheologisches Verhalten auf und lassen sich so leichter compundieren. Dies bedeutet für den Compounder eine zusätzliche Kostenersparnis.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Organosilan- und/oder Organosiloxan-haltige Mittel A, B oder C für die Modifizierung der Oberfläche von Füllstoffen, welche bei der Herstellung von gefülltem Polyamid eingesetzt

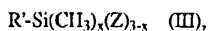
werden, wobei das Mittel A mindestens eine Amino-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel I



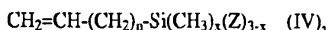
worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und R eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 12 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet, vorzugsweise 3-[N-Butylamino]propyltrimethoxysilan, 3-[N-Butylamino]propyltriethoxysilan, 3-(N-Cyclohexylamino)propyltrimethoxysilan, oder mindestens ein sogenanntes "Bis-Aminosilan", vorzugsweise "Bis-AMEO": $[(\text{H}_3\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ oder "Bis-AMMO": $[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, oder mindestens ein tertiäres Aminosilan, wie "Tris-AMEO": $[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}]$, oder eine Mischung aus primären und sekundären und/oder tertiären Aminosilanen und/oder Aminosiloxanen, welche durch Hydrolyse, Kondensation oder Cokondensation von primären, sekundären und/oder tertiären Aminosilanen erhältlich sind, wobei der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad der Aminosiloxane zwischen 2 und 20 liegt, enthält oder das Mittel B i) mindestens eine Amino-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel II



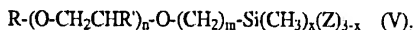
worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und R eine Aminogruppe der Formel $\text{H}_2\text{N-}[(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_y\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ mit y gleich 0 oder 1 oder 2 darstellt, vorzugsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO): $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO): $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (DAMO): $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ sowie N-Aminoethyl-N'-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (TRIAMO): $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, und/oder mindestens einem sekundären Aminosilan und/oder mindestens einem tertiären Aminosilan und ii) mindestens eine Alkyl-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel III



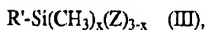
worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und R' eine lineare oder verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls fluorsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 16 C-Atomen darstellt, oder mindestens eine Alkenyl-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel IV



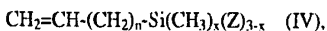
worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt, oder mindestens eine Polyether-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel V



worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind, Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, R eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, R' ein H-Atom oder CH_3 -Gruppe bedeutet, n eine ganze Zahl von 5 bis 20 darstellt, m gleich 2 oder 3 und x gleich 0 oder 1 sind, und/oder iii) gegebenenfalls einem Gehalt an Siloxanen, welche durch Hydrolyse, Kondensation oder Cokondensation von Verbindungen der allgemeinen Formel II, der sekundären Aminosilane - vgl. die allgemeine Formel I -, der tertiären Aminosilane, Verbindungen der allgemeinen Formeln III, IV oder V erhältlich sind, wobei der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad der Siloxane zwischen 2 und 20 liegt, enthält oder das Mittel C i) mindestens eine Alkyl-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel III



worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und R' eine lineare oder verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls fluorsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 16 C-Atomen darstellt, und ii) mindestens eine Alkenyl-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel IV



worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt, und/oder iii) gegebenenfalls einem Gehalt an Siloxanen, welche durch Hydrolyse, Kondensation oder Cokondensation von Verbindungen der allgemeinen Formel III und IV erhältlich sind, wobei der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad der Siloxane zwischen 2 und 20 liegt, enthält.

Eine besondere Reihe sekundärer Amine stellen die sogenannten Bis-Aminosilane, beispielsweise Bis-AMMO und Bis-AMEO, sowie die N-alkylierten Aminosilane der allgemeinen Formel I dar, vorzugsweise 3-(N-Butylamino)-propyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® 1189).

Bis-Aminosilane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch solche, wie sie aus DE 199 08 636.2 zu entnehmen sind. Ferner ist hieraus auch eine Methode zur Hydrolyse, Kondensation bzw. Cokondensation von primären und sekundären Aminosilanen zu entnehmen. Aus DE 199 08 636.2 gehen auch Beispiele für Aminosiloxane hervor; es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der gesamte Inhalt dieser oder der nachfolgend aufgeführten Zitatstellen gleichzeitig

5 als Offenbarung der vorliegenden Anmeldung zu sehen sind.

Als primäre Aminosilane eignen sich für die vorliegende Erfindung beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO), 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO), N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (DAMO).

Ferner wird als Beispiel für ein tertiäres Aminosilan $[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{N}$ (Tris-AMEO) angeführt.

10 Mischungen aus primären und sekundären und/oder tertiären Aminosilanen und/oder Aminosiloxanen kann man im allgemeinen durch jeweiliges Zusammengeben der Einzelkomponenten unter guter Durchmischung herstellen.

Vorzugsweise enthalten die Mittel A mindestens ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und mindestens ein sekundäres Aminosilan. Besonders bevorzugt sind Mittel mit einem Gehalt an AMEO oder AMMO und > 0 bis < 100 Gew.-% Bis-AMEO oder Bis-AMMO als weitere Wirkstoffkomponente.

15 Als Alkylsilane gemäß Formel III seien beispielsweise folgende Verbindungen angeführt: Methyltrimethoxysilan (MTMS), Methyltriethoxysilan (MTES), Ethyltrimethoxysilan (ETMS), Ethyltriethoxysilan (ETES), n-Propyltrimethoxysilan (PTMO), n-Propyltriethoxysilan (PTEO), Octyltriethoxysilan (OCTEO).

Beispiele für Alkenyl-funktionelle Siliciumverbindungen gemäß Formel IV sind: Vinyltrimethoxysilan (VTMO), Vinyltriethoxysilan (VTEO), Allyltrimethoxysilan.

20 Als Polyether-funktionelle Siliciumverbindungen gemäß Formel V kann beispielsweise DYNASYLAN® 4140, ein Trimethoxysilylderivat eines Polyethylenglykols, eingesetzt werden.

Beispiele für weitere Siloxane im Sinne der vorliegenden Erfindung, welche im allgemeinen durch Hydrolyse, Kondensation oder Cokondensation von Verbindungen der Formeln I, II sowie Verbindungen der allgemeinen Formeln III, IV bzw. V erhältlich sind, einschließlich Methoden zur Herstellung entsprechender Siloxane können insbesondere den europäischen Schutzrechten EP 0 518 057 B1, EP 0 716 127 A2, EP 0 716 128 A2, EP 0 832 911 A1 sowie der deutschen Patentanmeldung 198 49 308.8 entnommen werden. Beispielsweise gehören oligomeres Propyltriethoxysilan (VPS 9892), oligomeres Vinyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® 6490) und cooligomeres Alkyl/Vinylsilan (DYNASYLAN® 6598) zu dieser Produktgruppe.

30 Geeigneterweise verwendet man bei der vorliegenden Erfindung Mittel B, welche als Komponenten i) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und ii) mindestens ein Alkylsilan der allgemeinen Formel III oder ein Polyethersilan der allgemeinen Formel V enthalten, besonders vorzugsweise eine Mischung aus AMEO und MTES oder eine Mischung aus AMEO und DYNASYLAN® 4140.

Bevorzugt sind auch Mittel B, die als Komponenten i) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und iii) Oligomere von mindestens einem Alkylsilan der allgemeinen Formel III enthalten, beispielsweise eine Mischung aus AMEO und einem Kondensat auf der Basis von PTEO.

35 Bei der vorliegenden Erfindung sind auch Mittel B bevorzugt, die als Komponenten i) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und ii) mindestens ein Alkenylsilan der allgemeinen Formel IV oder die als Komponenten i) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und iii) Oligomere von mindestens einem Alkenylsilan der allgemeinen Formel IV oder die als Komponente iii) Cooligomere aus mindestens einem Aminosilan der allgemeinen Formel II und mindestens einem Alkylsilan der allgemeinen Formel III oder die als Komponente iii) Cooligomere aus mindestens einem Aminosilan der allgemeinen Formel II und mindestens einem Alkenylsilan der allgemeinen Formel IV enthalten.

40 Bei der vorliegenden Erfindung sind auch Mittel C bevorzugt, die als Komponenten i) ein Alkylsilan der allgemeinen Formel III und ii) mindestens ein Alkenylsilan der allgemeinen Formel IV enthalten und/oder aus einem Cooligomer der Komponenten i) und ii) bestehen.

Erfindungsgemäß verwendet man Mittel A, B oder C für die Behandlung von Füllstoffen, wobei diese insbesondere 45 für die Herstellung von PA-Compounds eingesetzt werden.

Im allgemeinen kann man die Füllstoffe mit Mittel A, B oder C behandeln, indem man die Füllstoffe und Mittel zusammengibt, gegebenenfalls unter Temperaturerhöhung einwirken läßt und so behandelte Füllstoffe gegebenenfalls nach einer Trennung zusätzlich thermisch nachbehandelt. Man kann insbesondere so verfahren, wie es DE 198 18 924.9 zu entnehmen ist, vgl. auch DE 198 18 923.0 sowie DE 198 30 128.6.

50 Bevorzugt verwendet man als Füllstoff bei der vorliegenden Erfindung Glasfaser, Glasperlen, Wollastonit, kalziniertes Kaolin, Glimmer, Talkum, Magnesiumhydroxid, Melamincyanurat, Montmorillonit und Nanocomposites.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung eines Mittels A, B oder C für die Behandlung von Füllstoffen, insbesondere solche, die bei der Herstellung von gefülltem Polyamid eingesetzt werden.

Ferner sind auch erfindungsgemäß erhältliche, oberflächenmodifizierte Füllstoffe Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

55 Darüber hinaus sind Artikel, die mindestens einen erfindungsgemäß behandelten Füllstoff enthalten, Gegenstand der vorliegenden Erfindung, insbesondere sogenanntes gefülltes Polyamid.

Beispielsweise aber nicht ausschließlich kann man bei der vorliegenden Erfindung Polyamide des Typs PA 6 (Poly-ε-Caprolactam), PA 6.6 (Polykondensat aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure) oder PA 12 (Poly-12-dodecalactam) 60 verwenden. Ein Beispiel für kommerziell erhältliches PA 6.6 ist die Produktgruppe ZYTEL® von DuPont. Man kann aber auch andere Polyamide mit erfindungsgemäßen Füllstoffen füllen.

Geeigneterweise verwendet man 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, eines erfindungsgemäßen Füllstoffs bei der Herstellung eines gefüllten PA-Compounds.

65 Im allgemeinen stellt man einen gefüllten PA-Compound durch Vermischen des Polyamids und des gecoateten Füllstoffs in einem Compoundierknetzer her. Dazu wird über zwei Dosiervorrichtungen einerseits Polyamid-Granulat und andererseits der Füllstoff so in den auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Polyamids aufgeheizten Mischers gegeben, daß der gewünschte Füllgrad eingehalten werden kann. Im allgemeinen bedeutet Füllgrad das Massenverhältnis zwischen Polyamid und Füllstoff, z. B. bei 60 Gewichtsteilen Polyamid und 40 Gewichtsteilen Füllstoff im

DE 199 61 972 A 1

Compound ist der Füllgrad 40%. In der Regel wird das aus dem Mischer kommende PA-Compound anschließend granuliert und kann z. B. mit einer Spritzgießmaschine zu Halb- oder Fertigfabrikaten verarbeitet werden.

Gebrauchsfertige, z. B. durch Spritzgießen hergestellte Artikel sind beispielsweise verschiedenartigste Gehäuse für elektronische Geräte oder Teile für Kraftfahrzeuge, z. B. Radkappen, Ventilatorgehäuse, um nur einige zu nennen.

Die in erfindungsgemäßer Weise erhältlichen gefüllten PA-Compounds zeichnen sich in der Regel sowohl durch eine gute Festigkeit als auch durch eine gute Schlagzähigkeit aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch erfindungsgemäß gefülltes Polyamid sowie Artikel, die auf einem solchen Polyamid basieren. Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung der silanisierten Kaolin-Proben (Allgemeine Vorschrift)

In einen Labor-Pflugscharmischer, Typ LÖDIGE M20, mit einem Fassungsvermögen von ca. 20 Litern werden 7 000 g kalziniertes Kaolin (POLESTAR 200 R, Lieferant ECC/GB) gegeben und der Mischer in Gang gesetzt. Die Drehzahl des Mischwerkzeugs wird auf 400 Umdrehungen pro Minute eingestellt und das Kaolin über den Doppelmantel des Mischgefäßes mittels Thermostat und Wärmeträgeröl auf ca. 80°C temperiert. Nach ca. 30 Minuten Vorwärmen wird über die Dosiervorrichtung des Mixers das Silan bzw. das Silangemisch zudosiert: ca. 35 g pro Minute, insgesamt 70 g. Wenn die gesamte Silan-Menge zugegeben ist, wird nach Abstellen der Wärmezufuhr noch insgesamt 120 Minuten gemischt, davon 90 Minuten unter vermindertem Druck.

Beispiel 2

Herstellung der Polyamid-Kaolin-Compounds

In einen Co-Knetter, Fabrikat BUSS, Typ PR46-11 D, wird über den ersten Einzug das Polyamid (ZYTEL 101 L, Hersteller DuPont, 12 Stunden bei 80°C getrocknet) mittels einer Schnecke mit 6,5 kg/h eindosiert. Über den zweiten Einzug wird mit einer Doppelschnecke das silanierte Kaolin in einer Menge von 4,33 kg/h zugegeben. Das Verhältnis Polyamid zu Kaolin beträgt dadurch 60 : 40, d. h. der Füllgrad ist 40%. Die Drehzahl des Kneters beträgt ca. 150 Umdrehungen pro Minute, die Zylindertemperatur 290°C, der Durchsatz ca. 15 kg/h. Der Füllgrad wird durch die Bestimmung des Aschegehalts kontrolliert.

Das fertige Compound wird granuliert und zur Herstellung von Prüfkörpern mit einer Spritzgießmaschine, Fabrikat ENGEL, Typ ES 240155, weiterverarbeitet. Der Spritzguß erfolgt bei einem Druck von 2150 bar und einer Temperatur von ca. 267°C. Gespritzt werden Normzugstäbe (Mehrzweckstäbe Nr. 84) aus folgenden Materialkombinationen:

Ansatz-Nr.	Polyamid und Kaolin, gecoatet mit 1 Gew.-% Silan/Siloxan (bezogen auf Kaolin)
1 (Vergleichsbeispiele)	γ -Aminopropyltrimethoxysilan, (DYNASYLAN® AMEO)
2 (Vergleichsbeispiele)	γ -Aminopropyltrimethoxysilan, technische Qualität, (DYNASYLAN® AMEO-T)
3	3-(N-Butylamino)-propyltrimethoxysilan, (DYNASYLAN® 1189)
4	Physikalische Mischung aus 60 Gew.-Teilen DYNASYLAN® AMEO-T und 40 Gew.-Teilen des PTEO-Oligomers VPS 9892
5	Physikalische Mischung aus 2 Gew.-Teilen DYNASYLAN® AMEO und 1 Gew.-Teil DYNASYLAN® MTES, (DYNASYLAN® 1291)
6	Physikalische Mischung aus 2 Gew.-Teilen DYNASYLAN® AMEO-T und 1 Gew.-Teil Polyethersilan DYNASYLAN® 4140

Beispiele 3 bis 8

Prüfergebnisse der nach den Beispielen 1 und 2 hergestellten Polyamid-Kaolin-Compounds:

DE 199 61 972 A 1

Beispiel 3

Bestimmung der Zugfestigkeit nach DIN EN ISO 527

Ansatz-Nr.	E-Modul nach 24 h bei 23 °C/50 % rel. Feuchte [N/mm ²]	E-Modul in % von Probe 1 (AMEO)	E-Modul nach 7 Tagen Wasserlagerung bei 90 °C [N/mm ²]	E-Modul-Abfall in %
1	6 050,5	100,0	1 523,1	25,2
2	6 232,1	103,0	1 634,0	26,2
3	6 257,8	103,4	1 629,1	26,0
4	6 388,6	105,6	1 628,0	25,5
5	6 058,4	100,1	1 636,0	27,0
6	6 048,5	100,0	1 559,8	25,8

Beispiel 4

Bestimmung der Biegefestigkeit nach DIN EN ISO 178

Ansatz-Nr.	Biegefestigkeit nach 24 h bei 23 °C/50 % rel. Feuchte [kJ/m ²]	Biegefestigkeit in % von Probe 1 (AMEO)
1	131,3	100,0
2	127,6	97,2
3	127,7	97,3
4	124,9	95,1
5	132,5	100,9
6	126,2	96,1

DE 199 61 972 A 1

Beispiel 5

Bestimmung der Schlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179 (Charpy) und DIN EN ISO 180 (Izod)

Schlagzähigkeit nach DIN EN ISO 179		
Ansatz-Nr.	Nach 24 h 23 °C/50 % rel. Feuchte [kJ/m²]	In % von Probe 1 (AMEO)
1	38,60	100,0
2	32,21	83,4
3	41,72	108,1
4	42,16	109,2
5	37,13	96,2
6	47,50	123,1

Schlagzähigkeit nach DIN EN ISO 180		
Ansatz-Nr.	Nach 24 h 23 °C/50 % rel. Feuchte [kJ/m²]	In % von Probe 1 (AMEO)
1	20,83	100,0
2	19,50	93,6
3	30,13	144,6
4	27,69	132,9
5	32,90	157,9
6	30,97	148,7

Beispiel 6

Bestimmung der VICAT-Temperaturbeständigkeit nach DIN EN ISO 306

Ansatz-Nr.	VICAT-Erweichungstemperatur
1	261,7
2	261,3
3	260,3
4	259,2
5	260,7
6	261,6

DE 199 61 972 A 1

Beispiel 7

Bestimmung des Volumen-Fließindex MVR nach DIN ISO 1133 bei 275°C und 5 kg Belastung

Ansatz-Nr.	MVR in ccm/10 min
1	49,17
2	49,43
3	54,27
4	45,62
5	51,41
6	45,99

Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Die Beispiele zeigen, daß erfindungsgemäße Mittel, vgl. die Ansätze 3 bis 5, im Vergleich zur Standard-Oberflächenmodifikation mit DYNASYLAN® AMEO oder AMEO-T, vgl. die Ansätze 1 und 2, eine Verbesserung der Eigenschaften und der Verarbeitbarkeit des so silanisierten Kaolins in Polyamid bewirken.

Das Beispiel 5 zeigt die deutliche Erhöhung der Schlagzähigkeit der Polyamid-Compounds, – vor allem die Erhöhung der Schlagzähigkeit gemäß der Norm DIN EN ISO 180 (Izod-Schlagzähigkeit). Diese Erhöhung der Schlagzähigkeit bedeutet eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften der mit den erfindungsgemäßen Polyamid-Compounds hergestellten Fertigprodukte.

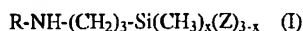
Aus dem Beispiel 7 ist zu entnehmen, daß auch die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Polyamid-Compounds durch die etwa 10% höhere Fließfähigkeit erleichtert wird.

Die Beispiele 3 und 4 zeigen ferner, daß die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Füllstoffe die Zug- und Biegefestigkeit des Polyamid-Compounds so gut wie nicht beeinflussen.

Auch die thermischen Eigenschaften, hier dargestellt durch die Erweichungstemperatur, werden gemäß Beispiel 6 nicht signifikant durch die erfindungsgemäße Oberflächenmodifikation des Füllstoffs beeinflusst.

Patentansprüche

1. Organosilan- und/oder Organosiloxan-haltige Mittel A, B oder C für die Modifizierung der Oberfläche von Füllstoffen, welche bei der Herstellung von gefülltem Polyamid eingesetzt werden, wobei das Mittel A eine Amino-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel I



worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und R eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 12 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen darstellt,

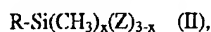
oder mindestens ein Bis-Aminosilan

oder mindestens ein tertiäres Aminosilan

oder eine Mischung aus primären und sekundären und/oder tertiären Aminosilanen und/oder Aminosiloxanen, welche durch Hydrolyse, Kondensation oder Cokondensation von primären, sekundären und/oder tertiären Aminosilanen erhältlich sind, wobei der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad der Aminosiloxane zwischen 2 und 20 liegt, enthält

oder das Mittel B

i) mindestens eine Amino-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel II

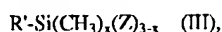


worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und R eine Aminogruppe der Formel $\text{H}_2\text{N-[(CH}_2\text{)}_2\text{NH]}_y\text{-(CH}_2\text{)}_z$ mit y gleich 0 oder 1 oder 2 darstellt, und/oder

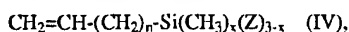
mindestens einem sekundären Aminosilan und/oder

mindestens einem tertiären Aminosilan und

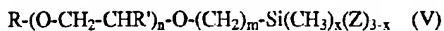
ii) mindestens eine Alkyl-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel III



worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und R' eine lineare oder verzweigte oder cyclisch, gegebenenfalls fluorsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 16 C-Atomen darstellt, oder mindestens eine Alkenyl-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel IV



worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt, oder mindestens eine Polyether-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel V



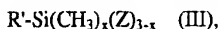
worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind, Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, R eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt, R' ein H-Atom oder CH₃-Gruppe bedeutet, n eine ganze Zahl von 5 bis 20 darstellt, m gleich 2 oder 3 und x gleich 0 oder 1 sind,

und/oder

iii) gegebenenfalls einem Gehalt an Siloxanen, welche durch Hydrolyse, Kondensation oder Cokondensation von Verbindungen der allgemeinen Formel II, der sekundären Aminosilane, der tertiären Aminosilane, Bis-Aminosilanen, Verbindungen der allgemeinen Formeln III, IV oder V erhältlich sind, wobei der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad der Siloxane zwischen 2 und 20 liegt, enthält

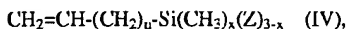
oder das Mittel C

i) mindestens eine Alkyl-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel III



worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und R' eine lineare oder verzweigte oder cyclisch, gegebenenfalls fluorsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 16 C-Atomen darstellt, und

ii) mindestens eine Alkenyl-funktionelle Siliciumverbindung der allgemeinen Formel IV



worin die Gruppen Z gleich oder verschieden sind und Z eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Hydroxygruppe oder ein Chloratom bedeutet, x gleich 0 oder 1 ist und n eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellt, und/oder

iii) gegebenenfalls einem Gehalt an Siloxanen, welche durch Hydrolyse, Kondensation oder Cokondensation von Verbindungen der allgemeinen Formeln III und IV erhältlich sind, wobei der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad der Siloxane zwischen 2 und 20 liegt,

enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel A als Komponenten mindestens ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und mindestens ein sekundäres Aminosilan der allgemeinen Formel I enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel B als Komponenten i) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und ii) mindestens ein Alkylsilan der allgemeinen Formel III oder ein Polyethersilan der allgemeinen Formel V enthält.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel B als Komponenten i) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und iii) Oligomere von mindestens einem Alkylsilan der allgemeinen Formel III enthält.

5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel B als Komponenten i) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und ii) mindestens ein Alkenylsilan der allgemeinen Formel IV enthält.

6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel B als Komponenten i) ein Aminosilan der allgemeinen Formel II und iii) Oligomere von mindestens einem Alkenylsilan der allgemeinen Formel IV enthält.

7. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel B als Komponente iii) Cooligomere aus mindestens einem Aminosilan der allgemeinen Formel II und mindestens einem Alkylsilan der allgemeinen Formel III enthält.

8. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel B als Komponente iii) Cooligomere aus mindestens einem Aminosilan der allgemeinen Formel II und mindestens einem Alkenylsilan der allgemeinen Formel IV enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel als weitere Komponente mindestens ein Polyethylen-Wachs, ein Polypropylen-Wachs oder ein Silikon-Wachs enthält.

10. Verwendung eines Mittels A, B oder C nach einem der Ansprüche 1 bis 9 für die Behandlung von Füllstoffen.

11. Verwendung nach Anspruch 10 für die Behandlung von Glasfasern, Glasperlen, Wollastonit, Kaolin, Glimmer, Talkum, Magnesiumhydroxid, Melamincyanurat, Montmorillonit.

12. Oberflächenmodifizierte Füllstoffe gemäß Anspruch 10 oder 11.

13. Artikel, die mindestens einen Füllstoff gemäß Anspruch 12 enthalten.

14. Verwendung mindestens eines oberflächenmodifizierten Füllstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für die Herstellung eines gefüllten Polyamids.

15. Gefülltes Polyamid gemäß Anspruch 14.

DE 199 61 972 A 1

16. Gefülltes Polyamid nach Anspruch 14 oder 15, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Füllstoff von 0,1 bis 70 Gew.-%.

17. Artikel, die auf einem gefüllten Polyamid nach einem der Ansprüche 14 bis 16 basieren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65